

УДК 691.5

ЩЕЛОЧНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ ЗОЛОШЛАКОВОЙ СМЕСИ БЕЛОРУССКОЙ ГРЭС

Парфенова Л. М., Разуева Е.А.

Введение. Увеличение в Республике Беларусь количества теплоэлектростанций, работающих на местных видах топлива, в частности на торфе и древесной щепе, делает актуальным для нашей республики решение вопросов, связанных с утилизацией образующихся золошлаковых отходов. Установлено [1], что золошлаковая смесь, образующаяся на Белорусской ГРЭС г.п. Ореховск Витебской области при сжигании древесной щепы (50%) и торфа (50%) может использоваться в качестве сырья для получения геополимерного вяжущего. При использовании в качестве щелочного активатора гидроксида натрия в количестве 18% прочность на сжатие геополимерного камня составила 4 МПа. Повышение реакционной способности геополимерного вяжущего может быть достигнуто за счет применения механической активации.

Рассматривая механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья, авторы работы [2] приводят три модели для объяснения механохимических реакций: тепловую, теория короткоживущих активных центров и дислокационную. Отмечается, что в тепловой модели механизм механохимических реакций связан с активацией процессов за счет тепла, выделяющегося при трении шаров и частиц вещества. Теория короткоживущих центров активация химических процессов связана со сбросом упругой энергии в момент разрушения твердого тела, разрывом химических связей и образованием короткоживущих активных центров (радикалов с некомпенсированной валентностью). В дислокационной теории считается, что активация происходит за счет энергии выходящих на поверхность дислокаций при пластической деформации частиц измельчаемого вещества. Пластическая деформация приводит к различного рода дефектам и вызывает аморфизацию вещества.

Исследованиями [3,4] показано, что механическая активация изменяет реакционную способность вследствие аккумулялирования в измельченном материале 10-30% подводимой механической энергии, изменения кристаллической структуры поверхностного слоя, повышения химической активности материала за счет увеличения удельной поверхности ($S_{уд}$) частиц, аморфизации поверхности инертных кристаллов.

Удельная поверхность входит в число основных параметров вяжущих систем, от которых зависит скорость гидратации и формирования структуры и свойств, уровень прочности на разных стадиях твердения, проницаемость искусственного камня и другие показатели [5]. Цементный камень, полученный из активированного цемента отличается повышенными физико-механическими характеристиками, повышенной скоростью гидратации и, соответственно, более высокому темпу набора прочности цементного камня. В образцах цементного камня, полученных из механически активированных материалов, текстура гидратных новообразований, которые состоят в основном из гидросиликатов и заполняют поровое пространство между негидратированными частицами и кристаллами новообразований, является более плотной, чем у образцов обычного цементного камня, а пористость снижается на два порядка [6-8].

Эффективность механической активации портландцемента зависит от его исходной активности. Наиболее механоактивируемыми вяжущими являются портландцементы, имеющие гидравлическую активность 8-30 МПа [9].

Известно, что при помоле цементного клинкера до высокой удельной поверхности регулируют гранулометрический состав вяжущего материала для обеспечения высокой прочности цементного камня. Чем выше содержание в цементе фракций 3-30 мкм, тем более высокое качество вяжущего. В обычных цементах содержание данной фракции не превышает 40-50%, в высокомарочных – 55 - 65%, а в особо прочных составляет свыше 70% [10].

Установлено [11], что с увеличением удельной поверхности ($S_{уд}$) активность шлаков возрастает в большей степени, чем портландцемента. В зависимости от основности шлака и вида ще-

лочных затворителей силикатных и несиликатных – при увеличении $S_{уд}$ от 200 до 600 м²/кг активность шлакощелочных вяжущих (ШЩВ) увеличивается от 30% до 3-х раз, а коэффициент фильтрации камня вяжущего уменьшается до 9-ти раз.

Анализ известных исследований показал различие в мнениях относительно величины удельной поверхности, обеспечивающей максимальную активность ШЩВ. В соответствии с ГОСТ 25592 удельная поверхность шлака для ШЩВ рекомендуется в пределах 150–300 м²/кг. В работах [12, 13] установлена эффективность помола шлака до 500–700 м²/кг и отмечается лишь то, что для ШЩВ решающее влияние на рост прочности оказывают фракции менее 5 мкм и введение в исходные порошки дополнительного количества мелких частиц с разным содержанием кристаллической фазы. По данным исследований [14, 15] удельная поверхность шлака должна составлять от 350–600 м²/кг.

Затраты энергии на измельчение золы ниже по сравнению с цементом или шлаком, что обусловлено пустотной или пористой структурой зерен золы. Установлено [2], что в составе золы-уноса гидравлически активные минералы находятся внутри капель стекла или покрыты тонким слоем стекла, затрудняющим контакт минералов с водой. При механической активации золы происходит разрушение пленок из стекла и вскрытия активной части минералов.

В этой связи определение режимов механоактивации золошлаковой смеси, образующейся на Белорусской ГРЭС г.п. Ореховск Витебской области, которые позволят повысить щелочную реакционную способность геополимерного вяжущего и обеспечат повышение прочности геополимерного камня представляет практический интерес.

Материалы и методы исследования. Для проведения экспериментальных исследований использовалась золошлаковая смесь, образующаяся при сжигании топливной смеси из 50% древесной щепы и 50 % торфа. Химический состав золошлаковой смеси (мас.%) по ГОСТ 10538-87 представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС (мас.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	ппп
87.62	4.39	1.08	3.08	0.55	0.61	1.79	0.24	0.19	<0.10	0.07

По химическому составу золошлаковая смесь состоит в основном из оксидов кремния и алюминия (более 90%). По модулю основности золошлаковая смесь относится к кислым, содержание оксида кальция составляет около 3%.

Золошлаковую смесь высушивали при температуре 120°С. В экспериментах использовалась фракция, прошедшая через сито № 008, т.е. по ГОСТ 25818 – зола-уноса (далее зола) со следующими характеристиками: насыпная плотность 960 кг/м³; истинная плотность 2100 кг/м³, удельная поверхность 1490,8 см²/г. Механическую активацию проводили на планетарной мельнице РМ 100 (RETSCH (Германия)) со скоростью вращения от 100 до 650 об/мин. Время помола варьировалось от 2 минут до 20 минут.

Удельную поверхность вяжущих материалов определяли на приборе РСХ-12. Действие прибора основано на измерении удельной поверхности порошковых материалов методом по воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка и соответствующие ей среднемассовые размеры частиц.

В качестве щелочного активатора использовался гидроксид натрия (NaOH) СТО 00203275-206-2007. Геополимерное вяжущее получали путем смешивания механоактивированной золы с щелочным активатором и воды в течение 10-25 минут. Из полученной пластичной массы формовали образцы кубиков с размером ребра 20 мм. Часть образцов без предварительной выдержки помещали в сушильный шкаф SNOL, где они твердели в течение 24 часов при температуре 60°С. Часть образцов предварительно выдерживали 24 часа в нормально-влажностных условиях (НВУ), а затем помещали в сушильный шкаф SNOL, где они твердели в течение 24 часов при температуре 60°С. Прочность образцов на сжатие определяли через 24 часа после температурной обработки и в возрасте 28 суток.

Основная часть. Щелочная реакционная способность механоактивированной золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС определялась на составе с концентрацией гидроксида натрия NaOH 18% при водозольном отношении В/З=0,35, который как показано в работе [1], обеспечил наибольшие показатели прочности. Влияние времени механоактивации на значение удельной поверхности и прочность на сжатие геополимерного камня приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние механоактивации на прочность геополимерного камня

Номер состава	Время механоактивации, мин	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	Прочность на сжатие, МПа, через 24 ч после термообработки	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте 28 сут после термообработки
1	-	1490,8	3,9(4,33)	-
2	2	4810,5	3,69(3,74)	6,76(4,65)
3	7	5945,2	5,29(6,74)	7,81(6,05)
4	13	6869,0	6,68(12,54)	7,62(11,13)
5	20	9040,3	10,80(20,49)	10,79(15,03)

Примечание: в скобках указана прочность образцов с предварительной выдержкой в течение 24 часов в НВУ.

Согласно полученным данным, в начальный момент механоактивации до 2-х минут происходит значительное увеличение удельной поверхности золы (в 3 раза). Дальнейшее ступенчатое увеличение времени помола до 7, 13, 20 минут не дает первоначального резкого скачка, значение удельной поверхности продолжает увеличиваться в 1,16-1,3 раза. Это свидетельствует об увеличении дефектности золы и, следовательно, о повышении реакционной способности.

Полученные результаты показали, что увеличение удельной поверхности с $1490,8 \text{ см}^2/\text{г}$ до $9040,3 \text{ см}^2/\text{г}$ позволяет повысить щелочную реакционную способность золы, что подтверждается увеличением прочности на сжатие геополимерного камня с 4 МПа до 20 МПа. Принимая во внимание наличие в золе более 80 % диоксида кремния, рост прочности может быть обусловлен изменением пуццолановой активности и адсорбционных свойств золы при её диспергировании. Следует отметить, что максимальное значение прочности геополимерного камня 20 МПа достигнуто после выдержки образцов в течение 24 часов в НВУ и последующей температурной обработки при 60°C в течении 24 часов. При этом установлено, что последующее твердение в течение 28 суток приводит к снижению прочности в 1,4 раза. Данный факт позволяет говорить о формировании химических соединений, наличие которых приводит к протеканию деструктивных процессов в геополимерном камне.

Выводы. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об эффективности механоактивации золы. Измельчение до удельной поверхности $9040,3 \text{ см}^2/\text{г}$ позволило повысить прочность геополимерного камня в 2,5 раза и в 5 раз соответственно при отсутствии предварительной выдержки и с предварительной выдержкой образцов в течение 24 часов до температурной обработки. Однако, при значениях удельной поверхности более $6000 \text{ см}^2/\text{г}$ предварительное выдерживание образцов в течение суток в нормально-влажностных условиях запускает деструктивные процессы, которые приводят к снижению прочности геополимерного камня через 28 суток твердения. При использовании в качестве щелочного активатора золы гидроксида натрия время механоактивации на планетарной мельнице должно составлять не менее 20 мин., последующее твердение должно осуществляться при температуре 60°C в течение 24 часов.

Список источников

1. Парфенова, Л. М. Оптимизация концентрации щелочного активатора для геополимерного вяжущего / Л. М. Парфенова, Е. А. Разуева, М. Н. Высоцкая // ...: материалы Междунар. науч. конф., посвященной 50-летию Полоцкого государственного университета, Новополоцк, 5-6 апреля 2018 г. / Полоцкий гос. ун-т, редкол.: А. А. Бакатович, Л. М. Парфенова. – Новополоцк, 2018. – С. 236-241.
2. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев – Новосибирск : Академ. изд -во «Гео», 2009. – 155 с.
3. Плотников В.В. Повышение эффективности использования зол ТЭС в бетонах / В.В. Плотников. – Брянск: БГИТА, 2009. – 130 с.
4. Павленко, С. И. Создание композиционного бесцементного вяжущего с использованием механохимических процессов / С. И. Павленко, С. И. Меркулова [и др.] // Металлургия на пороге XXI века: достижения и прогнозы: материалы Всероссийской научно-практической конференции, Новокузнецк, 9-12 октября 2000 г. / СибГИУ / – Новокузнецк, 2000. – С. 118-119.
5. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества. / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат. – 1986. – 464 с.
6. Никоненко, Н. И. Повышение прочности материалов на основе портландцемента введением высокодисперсных минеральных добавок: дис. ... канд. технич. наук: 05.17.11, 05.23.05 / Н.И. Никоненко; Нац. исслед. Том. политехн. ун-т. - Новосибирск, 2014. - 122 с.
7. Будников, П.П. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П.П. Будников, И.Л. Значко-Яворский. – М.: Стройиздат. – 1953. – 129 с.
8. Шоева, Т.Е. Мелкозернистые бетоны с использованием механоактивированных зол Тывы: автореф. дис. ... канд. технич. наук : 05.23.05 / Т.Е. Шоева ; Новосиб. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Новосибирск, 2012. – 17 с.
9. Прокопец, В.С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ / В.С. Прокопец // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 28-29.
10. Пащенко, А.А. Теория цемента : учеб. пособие / А.А. Пащенко. – Киев: Будівельник, 1991. – 190 с.
11. Рахимов, Р.З. Роль удельной поверхности и гранулометрического состава портландцемента и шлакощелочного вяжущего в формировании их свойств/ Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова // Вестник ВРО РААСН. – 2010. – №13. – С. 97-103.
12. Глуховский В.Д. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе. / В.Д. Глуховский. – Ташкент.: Узбекистан. – 1978. – 485 с.
13. Sato K. Particle size influence on slag hydration / K. Sato, E. Konishi, K. Fukaya // Tokyo. - 1985. – p.46-49.
14. Костенко-Костенчук, В.П. Мелкозернистые бетоны на основе шлакощелочного вяжущего и заполнителей различной крупности: автореф. дис. ... канд. технич. наук : 05.23.05 / В.П. Костенко-Костенчук; КИСИ. – Киев, 1981. – 22с.
15. Ращупкина, М.А. Влияние дисперсности золы гидроудаления Экибастузских углей и добавки жидкого стекла на свойства мелкозернистого бетона: автореф. дис. ... канд. технич. наук : 05.23.05 / М.А. Ращупкина ; Сибирская гос. автомобильно-дорожная академ. – Новосибирск, 2009. – 19с.